

Rec'd PCT/PTO 14 MAR 2005

10/527583

(12) NACH DEM VERTÜBLICHEN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENNAHME AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/031260 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/20

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009807

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2003 (04.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 286.9 12. September 2002 (12.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). GERSTLAUER, Achim [DE/DE]; An der Mittagsweide 55, 67065 Ludwigshafen (DE). HAUBNER, Martin [DE/DE]; Jenaer Str. 10, 69124 Eppelheim (DE). SCHLITTER, Stephan [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). KÄSHAMMER, Stefan [DE/DE]; Ostring 52, 67105 Schifferstadt (DE). PFAFF, Klaus-Peter [DE/DE]; Im Schlossgarten 2, 67159 Friedelsheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

53917
090411

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONOESTERS AND DIESTERS OF POLYTETRAHYDROFURAN AND OF TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO- UND DIESTERN DES POLYTETRAHYDROFURANS UND DER TETRAHYDROFURAN-COPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monoesters or diesters of polytetrahydrofuran or of tetrahydrofuran copolymers by polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer on an acid catalyst. According to the invention, the polymerization reactor is started up with a mixture consisting of polytetrahydrofuran, the monoesters or diesters of the polytetrahydrofuran and/or of the THF copolymers, tetrahydrofuran, optionally, a comonomer and of at least one carboxylic acid and/or of a carboxylic acid anhydride.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sauren Katalysator, bei dem das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans und/oder der THF-Copolymere, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und mindestens einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids erfolgt.

WO 2004/031260 A1

Ja

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofurans und der Tetrahydrofuran-Copolymere

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere, das sich durch die Verwendung eines Gemischs aus Polymer, Tetrahydrofuran, Comonomer und Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid zum Anfahren des Polymerisationsreaktors auszeichnet.

Polytetrahydrofuran (im folgenden "PTHF"), auch Polyoxybutylen-glykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und wird unter anderem als Diolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren verwendet. Daneben ist es -wie auch manche seiner Derivate- in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfstoff, z.B. als Dispergiermittel oder beim Entfärben ("Deinken") von Altpapier.

PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden "THF") an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagenzien hergestellt, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts ermöglicht (Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

So können z.B. durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester von PTHF hergestellt werden. Erst durch anschließende Verseifung oder Umesterung entsteht PTHF selbst. Daher wird diese Herstellung als zweistufiges PTHF-Verfahren bezeichnet.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette von PTHF eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen, wie die Diole (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol

- oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme
- 5 von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF-Copolymere genannt- und ermöglicht es auf diese Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.
- 10 Großtechnisch werden überwiegend die oben erwähnten zweistufigen Verfahren durchgeführt, bei denen THF z.B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zunächst zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu PTHF hydrolysiert wird. Üblicherweise werden bei dieser Form der THF-Polymerisation höhere THF-Umsätze
- 15 als bei einstufigen Verfahren erzielt. Vorteilhaft ist vor allem die THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen, wie z.B. Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure-Gemische in Gegenwart saurer Katalysatoren zu PTHF-Acetaten und die anschließende Umesterung
- 20 der PTHF-Acetate z.B. mit Methanol zu PTHF und Methylacetat.

- Die in der Anmeldung bevorzugte Herstellung von PTHF-Estern durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen bzw. die Herstel-
- 25 lung von THF-Copolymeren durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen und cyclischen Ethern als Comonomeren an festen sauren Katalysatoren ist an sich dementsprechend bekannt.
- 30 In der DE-A 44 33 606 wird unter anderem die Herstellung von PTHF und PTHF-Diestern durch Polymerisation von THF an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart einer C₁- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder eines Carbonsäureanhydrids aus C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäure an einem wolfram- und molybdänhaltigen Trägerkatalysator beschrie-
- 35 ben. Nach dem Befüllen des Polymerisationsreaktors mit Katalysator werden THF und das betreffende Telogen zugefügt und umgesetzt bis der gewünschte Umsatz des THF erreicht ist.

- Die DE-A 12 26 560 beschreibt, dass zur Herstellung der PTHF-Diester THF, Essigsäureanhydrid und Montmorillonit als Katalysator
- 40 in einem Polymerisationskessel gemischt und sodann die Polymerisation angefahren wird.

- Die genannten Verfahren zeigen, dass in der Regel die Polymerisationsreaktion mit einem Gemisch aus THF und Telogen angefahren
- 45 werden. Unter Anfahren wird dabei in der vorliegenden Anmeldung die Inbetriebnahme des Polymerisationsreaktors und damit der

Start der Polymerisation gemeint. Dabei kann es sich bei der Inbetriebnahme um die erstmalige eines Reaktors, aber auch um ein Wiederinbetriebnehmen beispielsweise nach einem Anlagenstillstand zum Zweck der Wartung handeln. Bei einem kontinuierlich betriebenen Reaktor ist der Anfahrvorgang abgeschlossen, wenn der im Prozess übliche Flüssigkeitsfüllstand des Reaktors erreicht ist, und wenn sich ohne Zulauf von Ausgangsstoffen Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktorinhaltes nicht mehr nennenswert als Funktion der Zeit ändern.

10

Für grosstechnische Anlagen ist das Anfahren mit THF und Telogen ein hohes Sicherheitsrisiko. Die Reaktionsenthalpie pro Mol umgesetztes THF beträgt ca. - 20 kJ. Bei einem THF-Umsatz von 40 % ergibt sich eine adiabate Wärmetönung von etwa 60 K. Die freiwerdende Wärmeenergie kann nur mit hohem technischen Aufwand sicher abgeführt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans oder der THF-Copolymere in Gegenwart saurer Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, bei dem der Polymerisationsreaktor sicher angefahren werden kann..

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sauren Katalysator gelöst, bei dem das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans und/oder den Tetrahydrofuran-Copolymeren, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und mindestens einer Carbonsäure und/oder eine Carbonsäureanhydrids erfolgt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass gegenüber der vorbeschriebenen Anfahrweise mit Tetrahydrofuran und Essigsäure und/oder Essigsäureanhydrid eine Steigerung des THF-Umsatzes von bis zu 5,5 % und eine Steigerung des Essigsäureanhydridumsatzes um bis zu 2,0 % durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht werden konnte.

Erfindungsgemäß wird zum Anfahren des Polymerisationsreaktors ein Gemisch verwendet, dass neben Tetrahydrofuran, Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid, bei Herstellung der Copolymere Comonomer, schon Polymer enthält. Dieses Polymer ist bevorzugt der mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren herzustellende Mono- oder Diester des PTHF's oder des THF-Copolymers, also das als

Produkt der Polymerisation gewünschte Polymer. Es ist jedoch auch möglich, Polytetrahydrofuran einzusetzen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zum Anfahren des Reaktors
5 eingesetzten Polymere PTHF oder die Mono- oder Diester des PTHF oder des THF-Copolymers sollten ein mittleres Molekulargewicht M_n von 650 bis 4000 aufweisen.

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere
10 Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts der Polymere verstanden, dessen Bestimmung durch naschemische OH-Zahlbestimmung erfolgt.

Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in
15 mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist. Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert
20 und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

Die Konzentration des zum Anfahren verwendeten Polymers (PTHF, Mono- oder Diester des PTHF's oder des THF-Copolymers) im zum Anfahren verwendeten Gemisch beträgt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf
25 die Gesamtmenge des Gemischs aus zum Anfahren verwendeten Polymer, Telogen und/oder Comonomer und THF, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%.

Das zum Anfahren des Polymerisationsreaktors verwendete Gemisch
30 weist einen Gehalt von 7 bis 80 Gew.-% Tetrahydrofuran oder bei Herstellung der THF-Copolymere 7 bis 80 Gew.-% der Gesamtmenge aus Tetrahydrofuran und Comonomer, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs aus Polymer, Telogen, THF und Comonomer, bevorzugt 29 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Ge-
35 samtmenge aus dem zum Anfahren verwendeten Gemischs, auf.

Da das Telogen zum Kettenabbruch führt, lässt sich über die eingesetzte Telogenmenge das Molekulargewicht des herzustellenden Polymers steuern.

40 Als Telogene eignen sich bei der Herstellung von Mono- und Diestern des PTHF's oder der THF-Copolymere Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäuren.

45 Vorzugsweise werden organische Carbonsäuren oder deren Anhydride verwendet. Unter diesen sind aliphatische und aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren, die 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 8 Koh-

lenstoffatome enthalten, bevorzugte Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Essigsäure, Acrylsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure, von denen Essigsäure bevorzugt ist. Beispiele für aromatische

- 5 Carbonsäuren sind Phthalsäure- und Naphthalincarbonsäure. Beispiele für Anhydride von aliphatischen Polycarbonsäuren sind Acrylsäure-, Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid. Insbesondere ist Essigsäureanhydrid bevorzugt.
- 10 Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das als Telogen eingesetzte Carbonsäureanhydrid bezogen auf die Gesamtmenge aus dem zum Anfahren verwendete Gemisch aus Polymer, THF und gegebenenfalls Comonomer und Telogen in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Dabei wird das Telogen
- 15 gegebenenfalls zusammen mit dem Comonomer zweckmäßig in THF gelöst der Polymerisation zugeführt.

- Wird zusätzlich zum Carbonsäureanhydrid eine Carbonsäure als Telogen eingesetzt, so beträgt deren Konzentration bezogen auf die
- 20 Gesamtmenge aus dem zum Anfahren verwendeten Polymers, THF, Comonomer und Telogen bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%.

- Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Mono- und Diester des PTHF und
- 25 der THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton gezielt herstellen, vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die betreffenden PTHF-Ester bzw. Ester der THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 5000 Dalton, besonders bevorzugt 650 bis 4000 Dalton hergestellt.

- 30 Die Mono- und Diester der THF-Copolymere lassen sich herstellen durch die zusätzliche Verwendung von cyclischen Ethern als Comomere, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B.
- 35 Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan, die THF-Derivate 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, wobei 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

- 40 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Gemisch aus PTHF, Mono- oder Diester des PTHF's oder das THF-Copolymere, THF, Comonomer sowie Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid erfolgen. Das Lösungsmittel muß unter den Re-
- 45 aktionsbedingungen inert sein. Derartige Lösungsmittel können beispielsweise sein: lineare oder verzweigte C₅- bis C₁₂-Alkane wie zum Beispiel n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan, haloge-

nierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Dichlormethan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren lösungsmittelfrei
5 durchgeführt.

Die Auswahl des für die Polymerisation verwendeten sauren Katalysators ist an sich nicht kritisch für das erfindungsgemäße Verfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit allen zur Polymerisation von THF geeigneten sauren, bevorzugt heterogenen Katalysatoren betrieben werden. Darunter seien beispielsweise genannt Katalysatoren auf Basis von Bleicherden wie sie beispielsweise in DE-A 1 226 560 beschrieben sind, genannt. Bleicherden, insbesondere auch aktivierte Montmorillonit, können als Formkörper im Festbett oder in Suspension verwendet werden.
15

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis gemischter Metalloxide für die Polymerisation von THF bekannt. So beschreibt die JP-A 04-306 228 die Polymerisation von THF in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids an einem gemischten Metalloxid bestehend aus Metalloxiden der Formel M_xO_y mit ganzzahligen x und y im Bereich 1-3. Genannt werden als Beispiele $Al_2O_3-SiO_2$, SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 und TiO_2-ZrO_2 .
20

Die US 5,208,385 offenbart Katalysatoren auf Basis amorpher Silicium/Aluminium-Mischoxide. Auch Mischoxide auf Basis SnO_2/SiO_2 , Ga_2O_3/SiO_2 , Fe_2O_3/SiO_2 , In_2O_3/SiO_2 , Ta_2O_5/SiO_2 und HfO_2/SiO_2 sind bekannt. Die vorgenannten Katalysatoren werden bevorzugt durch Copräzipitation/Sol-Gel-Methoden hergestellt. Trägerkatalysatoren sind in der DE-A 44 33 606 offenbart, wobei Wolfram- oder Molybdänoxide auf z.B. ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 oder ZnO aufgebracht werden. Weiterhin werden ZrO_2/SiO_2 -Katalysatoren empfohlen, bei denen der Träger eine Alkalimetall-Konzentration < 5000 ppm aufweist.
30

Katalysatoren auf Basis saurer Ionentauscher sind in US 4,120,903 für Polymerisation von THF, insbesondere alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere (beispielsweise Nafion®), in Gegenwart von Essigsäureanhydrid beschrieben. Weiterhin sind Katalysatoren, die ein Metall und Perfluoralkylsulfonsäure-Anionen enthalten für die THF-Polymerisation geeignet.
35
40

Daneben sind als Polymerisationskatalysatoren noch weitere gegebenenfalls aktivierte Tonmineralien bekannt, offenbart beispielsweise in der WO 94/05719, WO 96/23833, WO 98/51729, WO 99/12992 und DE-A 195 134 93. Auch Zeolithe sind als Katalysatoren geeignet und werden beispielsweise in DE-A 43 16 138 beschrieben.
45

Schließlich sind noch sulfatisierte Zirkonoxide, sulfatisierte Aluminiumoxide, geträgerte Heteropolysäuren und geträgertes Ammoniumbifluorid ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ oder Antimonpentafluorid) als geeignete Polymerisationskatalysatoren bekannt. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit aktivierten Bleicherden durchgeführt.

Als Vorbehandlung des Katalysators kommt beispielsweise das Trocknen mit auf 80 bis 200°C, bevorzugt auf 100 bis 150°C erwärmten Gasen, wie z.B. Luft oder Stickstoff, in Frage.

- 10 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass auf das Vorbehandeln der Katalysatoren jedoch verzichtet werden kann, wenn der Anteil von Essigsäureanhydrid im Gemisch das zum Anfahren verwendet wird, vergrößert wird. Als Anhaltspunkt kann der Wassergehalt des Katalysators herangezogen werden. Bei der Abschätzung sollte davon ausgegangen werden, dass ein mol physikalisch gebundenes Wasser auf dem Katalysator (Trocknungsverlust bei 150°C) einen Mehrbedarf von 1 bis 1,5 mol Essigsäureanhydrid bedeutet.
- 20 Für großtechnisch Festbettreaktoren mit ihrem großen hold-up an Katalysator bedeutet der Verzicht auf die Trocknung des Katalysators einen enormen Zeitvorteil falls ein Katalysatorwechsel durchgeführt wird. Dadurch wird die Verfügbarkeit der Anlagen vergrößert und damit die Produktionskosten gesenkt. Bei Prozessen bei denen mit suspendierten Katalysatoren gearbeitet wird, wie z.B. bei Rühr- oder Fließbettreaktoren, entfällt die aufwendige Vorbehandlung des Katalysators in einer separaten Anlage sowie die Lagerung unter trockenen Inertgasen.
- 30 Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THF, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden. Üblicherweise beträgt der Druck 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar.
- 40 Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.
- 45 Bei der kontinuierlichen Betriebsweise kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangierungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise

ausgeführt werden, bei Suspensionsfahrweise beispielsweise in Schlaufenreaktoren, Rührreaktoren oder Fließbettreaktoren und bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren mit oder ohne Produktrückführung, wobei die Festbettfahrweise bevorzugt ist.

5

Bei Festbettfahrweise wird der erfindungsgemäß verwendete Katalysator vor dem Befüllen des Reaktors mit dem zum Anfahren verwendeten Gemisch in den Reaktor verbracht. Es ist jedoch auch möglich zunächst das zum Anfahren verwendete Gemisch oder ein Lösungsmittel vorzulegen und den Katalysator in fester oder suspensierter Form zuzugeben.

10

In der bevorzugten Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,01 bis 2,0 kg THF/(1 Katalysator*h), bevorzugt 0,02 bis 1,0 kg THF/(1 Katalysator*h) und besonders bevorzugt 0,04 bis 0,5 kg THF/(1 Katalysator*h) beträgt.

20

Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, d.h. ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, d.h. ein Teil des Reaktor verlassenden Polymerisationsgemischs wird im Kreislauf geführt, betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 80 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 60 : 1.

30

Nach Abschluss des Anfahrvorganges, d.h. wenn Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktorinhaltes sich nicht mehr nennenswert als Funktion der Zeit ändern, liegt die Konzentration des als Telogen eingesetzten Carbonsäureanhydrids in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) zwischen 0,03 bis 30 mol-%, bevorzugt bei 0,05 bis 20 mol-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol-%, bezogen auf das eingesetzte THF.

35

Wird zusätzlich eine Carbonsäure verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed der laufenden Polymerisation üblicherweise 1 : 20 bis 1 : 20000, bezogen auf eingesetztes Carbonsäureanhydrid.

40

Werden zusätzlich Comonomere verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed der laufenden Polymerisation üblicherweise 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 30 mol-%, bezogen auf eingesetztes THF.

5

Wurde die Polymerisation in Suspensionsfahrweise durchgeführt, ist es zur Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags erforderlich, den überwiegenden Teil des Polymerisationskatalysators beispielsweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen und den erhaltenen Polymerisationsaustrag der weiteren Aufarbeitung zuzuführen. In der bevorzugten Festbettfahrweise wird der Polymerisationsaustrag direkt weiter aufgearbeitet.

15 Die Aufarbeitung der besonders bevorzugten PTHF-Acetate bzw. THF-Copolymer-Acetate kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird nach destillativer Abtrennung von nicht umgesetztem THF und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Comonomer das erhaltene PTHF-Acetat bzw. THF-Copolymer-Acetat basenkatalysiert mit Methanol zu PTHF bzw. THF-Copolymer und Methyllacetat umgeestert.

25 Gewünschtenfalls kann anschließend niedermolekulares PTHF und/oder Tetrahydrofuran Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton destillativ abgetrennt werden. Als Destillationsrückstand verbleibt PTHF bzw. THF-Copolymer mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 10.000 Dalton.

30 Die Katalysatoren können nach Einsatz in einem diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen PTHF-Verfahren regeneriert werden, beispielsweise durch Temperaturbehandlung, wie in der EP-A-0 535 515 beschrieben, und/oder durch Waschen des Katalysators mit wässrigen und/oder organischen Lösungsmitteln.

35 Die erhaltenen Mono- und Diacetate des PTHF's und der THF-Copolymere lassen sich nach an sich bekannten, beispielsweise in US 4,460,796 beschriebenen Verfahren in Polytetrahydrofuran überführen.

40 Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

45 Katalysator A

350 g eines säureaktivierten Bentoniten (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) wurde in einem Laborkneteter mit 260 ml Wasser für 26 min intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge von 10 mm extrudiert, 5 getrocknet und bei 350°C kalziniert. Die Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie) dieses Katalysators ist bimodal mit Maxima im Bereich von 60 Å und 1000 Å Porenradius, die Porosität im Bereich der Porenradien von 200Å - 3000Å liegt bei 0,15 cm³/g.

10 Molekulargewichtsbestimmung

Das mittlere Molekulargewicht (M_n) des erhaltenen PolyTHF oder der PolyTHF-Copolymere wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt und ist definiert durch die Gleichung

15

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i),$$

in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymerspezies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht 20 der einzelnen Polymerspezies i bedeutet.

Die Polydispersität D als Maß für die Molekulargewichtsverteilung der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) nach der Gleichung 25

$$D = M_w / M_n$$

errechnet. M_w und M_n wurden mittels GPC bestimmt, wobei ein standardisiertes PolyTHF zur Eichung verwendet wurde. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel M_n nach der Gleichung 30

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$$

35 und das Gewichtsmittel M_w nach der Gleichung

$$M_w = (\sum (c_i * M_i)) / \sum c_i$$

berechnet, in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymer- 40 species i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspecies i bedeutet.

Beispiel 1

45 In einem Reaktor mit einem Volumen von 400 ml wurden 170 g des sauren Katalysators A (analog dem Katalysator 1 aus Beispiel B der DE 101 30 782) 24 h bei 150°C getrocknet. Nach dem Abkühlen

auf 34°C wurde eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Polytetrahydrofurandiacetat der mittleren Molmasse 1950 Dalton, 37 Gew.-% THF und 3 % Essigsäureanhydrid von unten in den Reaktor eingefüllt. Nach 5 Minuten was das Katalysatorbett vollständig be-
5 netzt; die Temperatur im Katalysatorbett stieg während des Befüllvorgangs von 34°C auf 42°C an. Mit einer Umlaufpumpe wurde ein Flüssigkeitsumlauf über das Katalysatorbett von 1 l/h eingestellt. Nach dem Stabilisieren der Reaktionstemperatur auf 40°C wurde ein Gemisch von 96,9 Gew.-% THF und 3,1 Gew.-% Essigsäureanhydrid mit einem Massenstrom von 11,5 g/h dem umgewälzten Flüssigkeitsstrom beigemischt. Die Analyse des Reaktorausstrags nach einem Betrieb von 13 Tagen ergab einen Polymeranteil von 57,7 % mit der mittleren Molmasse von 2002 Dalton und einer Polydispersität von 2,4. Der Umsatz von Essigsäureanhydrid betrug 95
15 %.

Beispiel 2

Das Anfahren des Polymerisationsreaktors wurde analog Beispiel 1, jedoch mit einer Mischung von 61,5 Gew.-% Polytetrahydrofurandiacetat der mittleren Molmasse 2022 Dalton, 37,5 Gew.-% Tetrahydrofuran und 1 Gew.-% Essigsäureanhydrid durchgeführt. Während des Befüllens stieg die Temperatur von 34°C auf 42°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich betrieben. Nach 13
20 Tagen betrug der Polymeranteil im Reaktoraustrag 57,7 % (mittlere Molmasse 2025 Dalton) und der Umsatz an Essigsäureanhydrid 94,7 %.

Beispiel 3

30 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde der Katalysator nach dem Einfüllen nicht getrocknet. In einem separaten Versuch wurde festgestellt, dass der eingesetzte Katalysator noch 1,5 % Wasser ermittelt als Trocknungsverlust bei 150°C enthielt.
35 Das Katalysatorfestbett wurde mit einer Mischung von 59,5 Gew.-% Polytetrahydrofurandiacetat der mittleren Molmasse 1784 Dalton, 36,5 Gew.-% Tetrahydrofuran und 4 Gew.-% Essigsäureanhydrid angefahren. Während des Befüllens stieg die Temperatur von 35°C auf 40°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich
40 betrieben. Nach 15 Tagen betrug der Polymeranteil im Reaktoraustrag 56,7 % (mittlere Molmasse 2014 Dalton, Polydispersität 2.1) und der Umsatz von Essigsäureanhydrid 93.9 %).

Vergleichsbeispiel 1

Das Anfahren des Polymerisationsreaktors wurde analog Beispiel 1, jedoch mit einer nicht erfindungsgemäßen Mischung 96,9 Gew.-% Tetrahydrofuran und 3,1 Gew.-% Essigsäureanhydrid angefahren. Während des Befüllens stieg die Temperatur von 34°C auf 56°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich betrieben. Nach 11 Tagen betrug der Polymeranteil im Reaktorausstrag 54,7 % (mittlere Molmasse 2025 Dalton, Polydispersität 2,2) und der Umsatz an Essigsäureanhydrid 93,2 %.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder eines Comonomers an einem sauren Katalysator, wobei das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans und/oder der Tetrahydrofuran-Copolymere, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und mindestens einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zum Anfahren verwendeten Mono- oder Diester des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere oder das Polytetrahydrofuran ein mittleres Molekulargewicht M_n von 650 bis 4000 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des zum Anfahren verwendeten Polymers 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Anfahren verwendete Gemisch 7 bis 80 Gew.-% Tetrahydrofuran oder der Gesamtmenge aus Tetrahydrofuran und Comonomer, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 0,5 bis 10 Gew.-% Carbonsäureanhydrid bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs, zum Anfahren eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet das Acetanhydrid verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zum Carbonsäureanhydrid bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs, Carbonsäure verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem zum Anfahren des Polymerisationsreaktors verwendeten Gemisch ein inertes Lösungsmittel zugesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/E 03/09807

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 14327 A (GAF CHEMICALS CORP) 29 November 1990 (1990-11-29) page 5, line 18 -page 6, line 5	1
Y	US 4 568 775 A (AOSHIMA ATSUSHI ET AL) 4 February 1986 (1986-02-04) example 6	1
Y	EP 0 503 394 A (BASF AG) 16 September 1992 (1992-09-16) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2003

Date of mailing of the international search report

19/12/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09807

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9014327	A	29-11-1990	AU 5810990 A	18-12-1990
			CA 2016096 A1	26-11-1990
			WO 9014327 A1	29-11-1990
			ZA 9003257 A	27-02-1991
US 4568775	A	04-02-1986	JP 1483735 C	27-02-1989
			JP 59215320 A	05-12-1984
			JP 63030931 B	21-06-1988
			JP 1483736 C	27-02-1989
			JP 59221326 A	12-12-1984
			JP 63030932 B	21-06-1988
			CA 1216597 A1	13-01-1987
			DE 3473604 D1	29-09-1988
			EP 0126471 A2	28-11-1984
			KR 8601766 B1	21-10-1986
EP 0503394	A	16-09-1992	DE 4108046 A1	17-09-1992
			DE 59208803 D1	25-09-1997
			EP 0503394 A2	16-09-1992
			ES 2104750 T3	16-10-1997
			JP 3181665 B2	03-07-2001
			JP 5017567 A	26-01-1993
			US 5659068 A	19-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen

PCT/EP 03/09807

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 90 14327 A (GAF CHEMICALS CORP) 29. November 1990 (1990-11-29) Seite 5, Zeile 18 -Seite 6, Zeile 5 ---	1
Y	US 4 568 775 A (AOSHIMA ATSUSHI ET AL) 4. Februar 1986 (1986-02-04) Beispiel 6 ---	1
Y	EP 0 503 394 A (BASF AG) 16. September 1992 (1992-09-16) Anspruch 1 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Kuzenko, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentkennzeichen

PCT/EP 03/09807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9014327	A	29-11-1990	AU 5810990 A	18-12-1990
			CA 2016096 A1	26-11-1990
			WO 9014327 A1	29-11-1990
			ZA 9003257 A	27-02-1991
US 4568775	A	04-02-1986	JP 1483735 C	27-02-1989
			JP 59215320 A	05-12-1984
			JP 63030931 B	21-06-1988
			JP 1483736 C	27-02-1989
			JP 59221326 A	12-12-1984
			JP 63030932 B	21-06-1988
			CA 1216597 A1	13-01-1987
			DE 3473604 D1	29-09-1988
			EP 0126471 A2	28-11-1984
			KR 8601766 B1	21-10-1986
EP 0503394	A	16-09-1992	DE 4108046 A1	17-09-1992
			DE 59208803 D1	25-09-1997
			EP 0503394 A2	16-09-1992
			ES 2104750 T3	16-10-1997
			JP 3181665 B2	03-07-2001
			JP 5017567 A	26-01-1993
			US 5659068 A	19-08-1997